Ueber

die elektrolytische Oxydation

von

Alkoholen der Fettreihe.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Max Schlötter

aus Nürnberg.

Referent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent: **Prof. Dr. Wilh. Muthmann.**

1902.

Buchdruckerei Felix Reusche, Nürnberg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0089

Ueber

die elektrolytische Oxydation

von

Alkoholen der Fettreihe.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Max Schlötter

aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

1902.

Buchdruckerei Felix Reusche, Nürnberg.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule München ausgeführt. Bei der Bearbeitung vorliegenden Themas hatte ich mich der Unterstützung des Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer zu erfreuen, wofür ich diesem Herrn meinen Dank auch an dieser Stelle aussprechen möchte.

Die elektrolytische Oxydation von Aethylalkohol wurde bereits 1860 von Almeida und Déhèrain (Comptes rend. 51.214) versucht. Diese Forscher unterwarfen eine Mischung von Alkohol und Salpetersäure (3:1) der Elektrolyse und konnten am positiven Pol Acetaldehyd und Essigsäureester nachweisen, während am negativen Pol Ammoniak und Aminbasen auftraten.

Diese Untersuchungen wurden von P. Jaillard 1864 (Comptes rendues 58.1203) wieder aufgenommen und zwar versuchte derselbe die elektrolytische Oxydation des Aethylalkohols sowohl in schwefelsaurer wie alkalischer Lösung. Er konnte die Angaben der vorbenannten Forscher betreffend die Entstehung von Acetaldehyd bestätigen.

1874 hat Renard (Compt. rend. 82.562) die elektrolytische Oxydation mit Mischungen von Methylalkohol wie auch von Aethylalkohol mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt. Unter den Elektrolysen-Produkten von Methylalkohol konnte dieser Forscher Methylal und Methylschwefelsäure nachweisen, dagegen keinen Formaldehyd; bei der von Aethylalkohol beobachtete er vor allen Dingen an der Anode keine Gasentwicklung, es wurde sämtlicher Sauerstoff absorbiert. An Oxydationsprodukten erhielt er Acetaldehyd, Essigsäureester und das Monoaethylat des Aethylidens, sowie Aethylschwefelsäure.

In neuerer Zeit wurden dieselben Untersuchungen wieder aufgenommen von Brunner und Elbs (Z. f. Elektrochemie 6.604); dieselben dehnten sie auch auf den Propyl-, Gährungsamyl- und Isopropylalkohol aus. Die elektrolytische Oxydation wurde durchweg in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Bei der Elektrolyse von Methylalkohol, wobei eine Stromdichte D 100 = 3,75 A, verwendet wurde, erhielten sie als Hauptprodukt Formaldehyd (80 %), bei der von Aethyl-, Propyl- und Isoamylalkohol unter denselben Bedingungen grösstenteils die zugehörigen Säuren (80 %), beim Isopropylalkohol wurde Aceton bis zu 70 % erhalten.

Im Gegensatz zu Brunner und Elbs hat Dony-Hénault die Oxydation bei einem bestimmt niedrigen anodischen

Potential ausgeführt, die höchste unter diesen Umständen erhaltene Stromdichte (worauf sich dieselbe bezieht, ist nicht ersichtlich) betrug 0,01 Ampère pro dm^2 (?).

Bei dieser Stromdichte gelang es ihm, die quantitative Oxydation des Aethylalkohols zu Acetaldehyd durchzuführen, dagegen konnte er betreffs der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols nur die Resultate Rénards bestätigen.

Mit Ausnahme der letzten Arbeiten lassen diese Untersuchungen vor allen Dingen genauere Angaben über die Stromgrössen vermissen, die doch für den Verlauf der Elektrolyse von so grossem Einfluss sind. Ferner sind sie mit Ausnahme der Arbeit von Brunner ohne irgend welche Beziehung zu einer technischen Gewinnung der Aldehyde ausgeführt worden. Um diese Lücke auszufüllen, wurde mir von Herrn Privatdozent Dr. Hofer die Aufgabe gestellt, die elektrolytische Oxydation der Alkohole zu Aldehyden mit besonderer Berücksichtigung einer eventuell möglichen technischen Anwendung durchzuführen.

Die Untersuchung sollte sich auf den Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol und Isopropylalkohol erstrecken, von denen besonders die beiden ersten technisch ausserordentlich wichtig sind, während die beiden letzteren mehr wissenschaftliches Interesse besitzen. Da die Untersuchungen hauptsächlich mit Alkoholösungen durchgeführt werden sollten, so war schon durch die Löslichkeit in Wasser die Anzahl der zu untersuchenden Alkohole auf die vorhinerwähnten beschränkt; zudem ermangeln aber auch die Oxydationsprodukte der höheren Homologen jeglicher Bedeutung. Tertiäre Alkohole in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, hatte keinen Zweck, weil dieselben überhaupt keine näheren Oxydationsprodukte liefern, sondern durch die Oxydation Zerfall in einfachere Körper erleiden.

Da die Alkohole selbst oder ihre wässerigen Lösungen zu geringe Leitfähigkeit besitzen, mussten geeignete Elektrolyte zugesetzt werden; als solche kamen in Betracht:

von Säuren 1. Schwefelsäure,
2. Ortho-Phosphorsäure.

Alle anderen Säuren, deren Anionen mit den Alkoholen weitergehende Reaktionen wie Chlorierung etc. eingehen, oder technisch schwer zu beschaffen sind, fielen naturgemäss aus. Von den Alkalien waren Kalium- und Natriumhydroxyd ausgeschlossen, da sie die entstehenden Aldehyde chemisch verändern, unter Bildung von Säuren resp. Aldehydharzen. Aber die Anwendung von Ammoniak konnte Erfolg versprechen, da dasselbe mit Aldehyden Additionsprodukte liefert, die für die Abscheidung wichtig gewesen wären.

Dagegen musste sich besonders eine Reihe von Salzen als Elektrolyte eignen, vornehmlich solche, welche bei der Elektrolyse keine schädlichen Produkte liefern. Allerdings war die Anwendung derselben beschränkt durch die Löslichkeit, die bekanntlich in Alkoholmischungen nicht bedeutend ist; am besten löst sich das Natriumchlorat und -perchlorat, doch konnte unter Einhaltung gewisser Bedingungen auch Natriumsulfat verwendet werden.

Was die Versuchsanordnung anbelangt, so war als erste Bedingung die Weglassung von Diaphragmen aufgestellt. Der Einfluss derselben kann nach dreierlei Richtung in Erscheinung treten.

Zunächst kann bei Anwendung derselben eine Erhöhung des elektrolytischen Widerstandes eintreten. Besitzt das Diaphragma aber genügende Durchlässigkeit, so lässt sich sehr schwer die Mischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit verhindern und der eigentliche Zweck desselben wird nicht erfüllt.

Ferner tritt sehr häufig bei Anwendung von Diaphragmen Osmose vom positiven zum negativen Pole bei sehr kleiner Leitfähigkeit des Elektrolyten ein.

Des weitern erleiden die Diaphragmen selbst bei der Elektrolyse durch chemische Einwirkung der entstehenden Produkte Veränderungen und werden dadurch zerstört. Durch

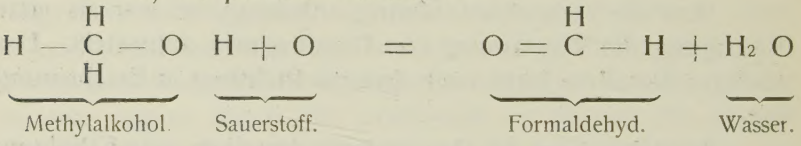
die dabei sich abspielenden Reaktionen kann aber auch eine Änderung des Elektrolyten bedingt werden. Wie die später ausgeführten Versuche zeigten, ist die Elektrolyse auch ohne Diaphragma durchführbar, da der Aldehyd durch den elektrolytischen Wasserstoff nicht reduziert wird.

Als positive Elektroden dienten bei den Versuchen mit Säuren oder Salzen Bleche aus Platin, weil die Anionen alle anderen Metalle angreifen würden. Nur bei der ammoniakalischen Lösung wurde versucht, Eisenelektroden zu verwenden, da dieselben hierbei nur wenig angegriffen werden.

Die Oxydation ist aber eine so wenig ausgiebige, dass auch Platinanoden verwendet wurden.

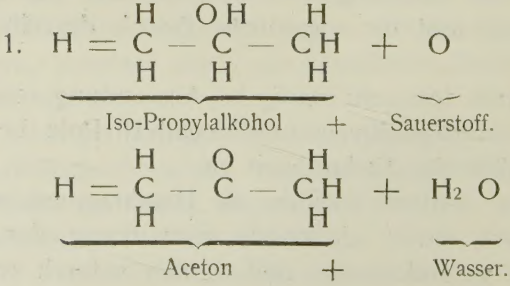
Als Kathode konnten auch andere Metalle, wie Kupfer und Nickel in Betracht kommen, vorausgesetzt, dass infolge des höheren Wasserstoffpotentiales an denselben keine Reduktion schon gebildeten Aldehyds eintreten kann. Bleiplatten zu verwenden, erschien wegen des höheren Entladungspotentiales des Sauerstoffes nicht günstig, doch sind auch solche Versuche ausgeführt worden. Das Oxydationsschema der Alkohole ist bekanntlich folgendes:

a) für primäre Alkohole:

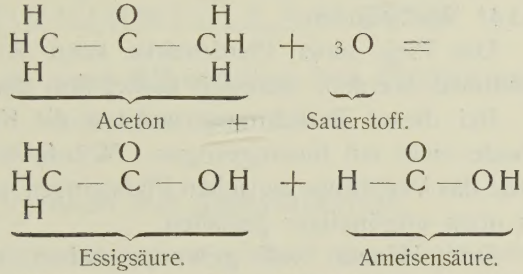


b) für sekundäre Alkohole:

Die sekundären Alkohole geben Retone; der Isopropylalkohol beispielsweise Aceton:



Bei weiterer Oxydation würde entstehen Essigsäure, bezw. Ameisensäure:



Selbstverständlich werden diese Produkte auch bei der elektrolytischen Oxydation auftreten müssen. Daneben können sich aber noch Produkte bilden, welche einer vollständigen Verbrennung des betreffenden Alkohols entsprechen, z. B. Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

Neben der Weglassung des Diaphragmas war eine weit wichtigere Bedingung die Benutzung nicht zu geringer Stromdichten. Es soll hierauf hingewiesen werden, dass die Versuche von Dony-Hénault gerade wegen der geringen Stromdichte für die Technik vollkommen wertlos sind, da die Verzinsung für Platin grösser ist als die Kosten für die elektrolytische Oxydation.

Um 1000 g Acetaldehyd zu erhalten, sind 1219,51 Ampèrestunden bei quantitativer Ausbeute nötig. Soll diese Menge Aldehyd in 24 Stunden dargestellt werden, so muss die Stromstärke 50,81 Ampère betragen. Nehmen wir nun an, dass bei den Versuchen von Dony-Hénault die Stromdichte 0,01 Ampère pro dm^2 betrug, so müsste die Anode eine Oberfläche von 5081 dm^2 haben. Soll die Platinelektrode einen Querschnitt von 0,02 mm besitzen, so wäre das Volumen derselben 1,0162 dm^3. Da das spezifische Gewicht des Platins = 21,5 ist, so wäre als Anode eine solche von 21,848 kg nötig. Nimmt man den Preis von 2400 M. für 1 kg Platinblech von 0,02 mm Querschnitt an, derselbe ist wegen der hohen Façonpreise sicher nicht zu hoch gegriffen, so kostet diese Anode 52435,2 M. Dieses Kapital mit 10 % verzinst, verbraucht im Jahr allein an Zinsen 5243,52 M. oder täglich 143,7 M.

Da Dony-Hénault mit einer Spannung von 1,2 Volt arbeitet, so verbraucht er, um 1 kg Aldehyd herzustellen, 1463,41 Wattstunden.

Der Preis einer Pferdestärke kann zu 2 Pfennige angenommen werden, demnach kostet ihm die Energie 0,04 M.

Bei dieser Berechnung wurden die Kosten der Platinkathode nicht mit hineingezogen. Würde dies geschehen, so würde das Verhältnis zwischen Platinzinsen und Energiekosten sich noch ungünstiger gestalten.

Dony-Hénault will gefunden haben, dass bei höherer Stromdichte die Aldehyd-Ausbeute zurückgeht; wäre dies unter allen Umständen der Fall, so müsste seine Schlussfolgerung, dass die von ihm gefundenen Versuchsbedingungen auch für technische Verhältnisse Wert besitzen, nach den obigen Darlegungen als absurd abgewiesen werden.

Wie meine Versuche darthun, besteht diese von Dony-Hènault gemachte Beschränkung in der Stromdichte nicht. Dieselbe kann ganz ausserordentlich viel höher gewählt werden, ohne dass wesentliche Mengen von Essigsäure entstehen. Unter Benutzung dieser Stromdichten lässt sich sicher eine technisch rationelle Darstellung des Aldehyds durch elektrolytische Oxydation von Alkohol erreichen.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden als Stromquellen Accumulatoren verwendet. Die Messung der Stromstärke geschah mit einem Edelmann'schen Ampèremeter von 0,02 Ampère Empfindlichkeit, während die Spannung mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer bestimmt wurde. Meistens wurde zur Bestimmung der Strommenge noch ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet.

Die Versuche wurden gewöhnlich bei Zimmertemperatur ausgeführt, doch war es bei grösseren Versuchen notwendig, die Temperatur des Elektrolyten möglichst auf seinem Siedepunkt zu erhalten, um den Aldehyd sofort nach Entstehen aus demselben zu entfernen und so weitere Oxydation desselben zu verhindern.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Elektrolyse von Alkoholen bei Gegenwart von Ammoniak.

1. Versuch mit Aethylalkohol.

Der elektrolytische Apparat bestand aus einem parallelepipedischen Glasgefäss, das mittelst eines Holzdeckels verschlossen werden konnte. Dieser Deckel hatte drei Oeffnungen, von denen zwei zur Einführung der Elektroden, die dritte für den Rührapparat dienten. Zuerst wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen die Elektroden aus Eisenplatten von 81,25 cm^2 bestanden. Auch der Rührer wurde aus Eisen hergestellt, da Messing durch das entweichende Ammoniak zu stark angegriffen wurde.

Der Elektrolyt wurde erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Alkohol von verschiedener Konzentration.

Als eine gesättigte Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol der Stromeinwirkung unterworfen wurde, zeigte es sich, dass bei 60 Volt Spannung fast gar kein Strom durch den Elektrolyten zirkulierte.

Ein zweiter Versuch wurde mit einer mit Ammoniak gesättigten 95 % Alkohollösung durchgeführt. Bei 60 Volt Spannung betrug die Anfangsstromstärke 0,05 Ampère. Während der Versuchsdauer stieg die Temperatur beträchtlich, so dass ziemliche Mengen des Elektrolyten sich verflüchtigten, aus welchem Grunde von Zeit zu Zeit neue Mengen von Alkohol zugesetzt wurden. Um die Temperatur möglichst niedrig zu halten, wurde die Zelle in ein Kühlgefäss gestellt, durch welches kaltes Wasser floss. Infolge Temperaturerhöhung und der Anhäufung der entstehenden Elektrolysenprodukte stieg die Stromstärke ziemlich stark an, sie betrug nach 6 Stunden 0,2 Ampère, nach 14 Stunden 0,5 Ampère.

Den Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Stromstärke gibt folgende Tabelle an:

% C_2H_5OH	Stromstärke
100	0,01 Ampère
95	0,3 »
90	0,75 »
50	1,2

Versuch:
Elektrolyt: 300 cm^3 95%iger Alkohol mit Ammoniak gesättigt.
Spannung: 60 Volt.
Stromstärke: 0,02 — 0,5 Ampère.
Dauer: 20 Stunden.

Die Verarbeitung des Elektrolyten geschah in folgender Weise:

Der Alkohol und das Ammoniak wurden durch Destillation im Vakuum entfernt. Im Destillierkolben hinterblieb eine klare Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich bräunte, während der abdestillierte Alkohol immer einen angenehmen obst (ester)-artigen Geruch hatte. Der Destillationsrückstand wurde im Exsikkator eingetrocknet. Dabei traten in 2 unter 8 Fällen schöne, spiessförmige Krystalle auf, die nach völliger Trocknung auf dem Thonteller rein weiss waren.

Sie schmolzen zum grössten Teil bei 132—135°, der Rest gegen 154°. Eine Trennung dieser 2 Körper durch indifferente Lösungsmittel herbeizuführen, gelang nicht, und überdies waren die erhaltenen Mengen so klein, dass eine genauere Untersuchung unmöglich war.

Die Eisenanode zeigte nach dem Versuch eine braunrote Färbung, sie war also teilweise mit in Reaktion getreten.

Auch im Vakuumrückstand konnte Eisen nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde wurde die Eisenanode durch eine solche aus Platin ersetzt. Es haben sich jedoch keine wesentlichen Unterschiede dabei ergeben, vor allen Dingen war die Menge der erhaltenen Produkte nicht, wie erwartet, dadurch erhöht worden.

2. Versuch mit Methylalkohol.

Bei diesen Versuchen wurde derselbe Apparat wie im vorhergehenden Fall verwendet. Als Elektrolyt diente eine Lösung von gasförmigem Ammoniak in Methylalkohol verschiedener Konzentration.

Um hier ebenfalls die Temperatur beliebig ändern zu können, befand sich das Zersetzungsgefäss in demselben beim vorerwähnten Versuch schon beschriebenen Kühlapparat.

Versuch: 300 cm^3 95%iger Methylalkohol und Ammoniak.

Spannung: 60 Volt.

Stromstärke: bei Beginn der Elektrolyse 0,05 Ampère, nach 32 Stunden 0,2 Ampère.

Während der Versuchsdauer war ein Ansteigen der Temperatur zu beobachten.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute der bei der Elektrolyse erhaltenen Produkte festzustellen, wurde ein erster Versuch bei -5^0 C. und konstanter Stromstärke von 0,05 Ampère, ein zweiter bei 40^0 C. und 0,1 Ampère konstanter Stromstärke, beide bei 60 Volt Spannung durchgeführt. Die Untersuchung des Elektrolyten gestaltete sich in beiden Fällen gleichartig.

Der Elektrolyt wurde im Vakuum bei niederer Temperatur destilliert. Es hinterblieb eine klare Flüssigkeit, die im Exsikkator zur Krystallisation gebracht wurde. Die Mutterlauge wurde durch Filtrierpapier zunächst von den erhaltenen Krystallen abgepresst, letztere auf dem Thonteller völlig getrocknet, und damit eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt.

In den Schmelzpunktsröhrchen war bei 100^0 C. teilweise Sublimation der Substanz zu beobachten, der Rest aber, der am Boden des Röhrchens zurückgeblieben war, schmolz bei 242^0 C. Das Sublimat bestand aus kleinen Kryställchen, dieselben ergaben im Wasser gelöst und mit Schwefelsäure erhitzt, dem Geruch nach Formaldehyd, so dass mit Sicherheit Hexamethylentetramin vorliegt. Der zweite Körper konnte mangels genügenden Materials nicht weiter identifiziert werden.

II. Elektrolyse von Alkoholen bei Gegenwart von Säuren.

1. Versuch mit Aethylalkohol und Schwefelsäure.

Bei den hier folgenden Versuchen war in Erwägung zu ziehen, dass der bei der Elektrolyse entstehende Acetaldehyd im Elektrolyten keinen Körper vorfindet, mit dem er eine nichtflüchtige Verbindung eingehen kann, sondern dass er infolge seines niedrigen Siedepunktes sich leicht verflüchtigen und so der Wahrnehmung bezw. der quantitativen Bestimmung sich entziehen wird. Dies wird umsomehr der Fall sein, da bei der Elektrolyse Erwärmung eintritt.

Des weiteren sollte aber auch der Verlauf der Elektrolyse durch gasanalytische Untersuchungen beobachtet werden.

Aus diesen Gründen musste die Anordnung des Versuches eine andere werden und zwar war als Elektrolysengefäss ein Rundkolben mit kurzem Hals und einem ungefähren Inhalt von 250 cm^3 verwendet.

In den Hals war luftdicht ein Helm mit drei Rohransätzen eingeschliffen. Die Elektroden waren Platinbleche, welche an kurzen in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten angeschweisst waren.

Die Stromzufuhr geschah durch Kupferdrähte, zwischen diesen und den Platinenden stellte Quecksilber den nötigen Kontakt her.

Die Kathode hatte eine Oberfläche von 7,5 cm^2, die Anode eine solche von 11,25 cm^2.

Die negative Elektrode war kleiner gewählt, um den Wasserstoff bei höherer Stromdichte zur Entladung zu bringen, und dadurch eine Reduktion des bei der Elektrolyse gebildeten Aldehyds möglichst zu verhindern.

Wie sich bei den späteren Versuchen herausstellte, tritt Reduktion überhaupt nicht ein.

Die Glasröhren, in welchen die Elektroden eingeschmolzen waren, waren in zweien der Ansätze des Helmes mittels Gummischlauch befestigt. Der dritte Ansatz blieb zunächst

offen, damit die bei der Elektrolyse auftretenden Gase entweichen konnten. Um dieselben aber behufs weiterer Untersuchung auffangen zu können, wurde durch Gummischlauch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr an den dritten Ansatz angeschlossen. Es hatte sich jedoch bald als zweckmässig erwiesen, dieses Glasrohr durch ein U-Rohr* mit seitlichem und unterem Ansatzstück zu ersetzen. In dem einen Schenkel a des Rohres war mittelst Gummischlauch ein Tropftrichter befestigt, der den Zulauf von Alkohol erlaubte, so dass der während der Elektrolyse verbrauchte Alkohol ohne Unterbrechung des Versuchs ersetzt werden konnte. Der andere Schenkel b des U-Rohres diente zur Aufnahme eines Thermometers, das jederzeit die Temperatur des Destillats abzulesen gestattete. Die erste Reihe von Versuchen wurde bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Da sich aber besonders bei stärkeren Säuren der Elektrolyt ganz bedeutend erwärmte, musste Wasserkühlung angewendet werden, so dass das im Gasableitungsrohr befindliche Thermometer nie mehr als 25° C. zeigte.

Der Elektrolyt wurde erhalten durch Mischen von Alkohollösungen verschiedener Konzentration mit 10 % oder 20 % konz. Schwefelsäure.

Bei Beginn der Elektrolyse trat an der Anode keine Spur von Sauerstoff auf, hingegen konnte deutliche Schlierenbildung beobachtet werden. Mit der Temperatursteigerung im Elektrolyten änderte sich jedoch die Erscheinung an der Anode in der Weise, dass nun dort Gasblasen beobachtet wurden, die eine Reihe von Untersuchungen auf Sauerstoff veranlassten.

Die innerhalb weiter Grenzen schwankenden Werte der Sauerstoff-Analysen veranlassten die Durchführung einer vollständigen Analyse. Dabei wurde dieselbe Menge Kohlendioxyd wie vorher Sauerstoff gefunden, ebenso dieselbe Menge Kohlenmonoxyd wie Kohlendioxyd und Sauerstoff.

Dieses Resultat sowohl, als auch der Geruch der bei der Gasanalyse verwendeten Absorptionsmittel und Waschwässer nach Acetaldehyd, lieferten den Beweis, dass hier nicht

* Fig. 1 siehe letzte Seite.

die Menge der bei der Elektrolyse freigewordenen Gase bestimmt wurde, sondern dass der vom Wasserstoff mitgerissene Aldehyd zu diesen wechselnden Ergebnissen führte. Gestützt wird dieses Resultat durch die Beobachtung, dass bei Beginn der Elektrolyse ein geringerer Prozentgehalt an Gasen gefunden wurde, als wenn die Elektrolyse bei gleicher Stromstärke und gleicher Spannung mehrere Stunden gedauert hatte.

Im übrigen waren die von den zur Gasanalyse benutzten Substanzen absorbierten Mengen so gering, dass eine genaue Bestimmung, ob hier wirklich Kohlendioxyd oder Kohlenmonoxyd mit vorlag, unmöglich war. Es lag nahe, hier die Gasuntersuchungen auch auf den Wasserstoff auszudehnen, um festzustellen, ob derselbe etwa auf die bei der Elektrolyse entstehenden Oxydationsprodukte reduzierend wirkt. Die Bestimmung des entstandenen Wasserstoffes geschah in diesem Fall in der Weise, dass das Gas in eine grosse Messflasche von 8 Liter Inhalt geleitet wurde, aus welcher dasselbe das gleiche Volumen Wasser verdrängte.

Die erhaltene Wasserstoffmenge von 6,935 Liter, reduziert auf 0^0 und 760 mm, entsprach 11,9 Ampèrestunden, während sich aus der Versuchsdauer und der Stromstärke nur 11,8 Ampèrestunden ergaben. Bei späteren Bestimmungen wurde jedoch immer der grösseren Genauigkeit wegen ein Kupfervoltameter angewandt. Aus diesem Resultate lässt sich schliessen, dass sämtlicher entwickelter Wasserstoff ohne Einwirkung auf entstandene Oxydationsprodukte entweicht.

Nachdem die gasanalytischen Untersuchungen ergeben hatten, dass sämtlicher Sauerstoff zur Oxydation verwendet wird, wurden qualitative Untersuchungen des Elektrolyten vorgenommen.

Von den hier möglichen Oxydationsprodukten kamen in Frage:

Essigsäure bezw. deren Ester,

Aldehyd uud dessen Polymerisationsprodukte.

Der Nachweis von Essigsäure kann dadurch erbracht werden, das man eine bestimmte Menge des Elektrolyten vor

und nach der Elektrolyse mit Normal-Natriumhydroxydlösung titriert. Ist Essigsäure vorhanden, so ergibt sich das durch den Mehrverbrauch an cm^3 von Normal-Natriumhydroxydlösung, vorausgesetzt, dass keine Aethylschwefelsäure entsteht. Die Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass von der zur Elektrolyse fertigen Mischung von Alkohollösungen mit Schwefelsäure vor Einfüllen in das Elektrolysengefäss 5 cm^3 herauspipettiert wurden und mit Normal-Natriumhydroxydlösung unter Zusatz von Phenolphtalein als Indicator titriert wurden.

Nach 7 Ampèrestunden wurde der Versuch unterbrochen, der Elektrolyt in einen Messzylinder gespült und auf das Volumen, das er vor der Elektrolyse hatte, durch Zusatz der gleichen Alkohollösung gebracht.

Hierauf wurden abermals 5 cm^3 abpipettiert und der Titration unterzogen. Die Mischung wurde wieder in das Elektrolysengefäss gefüllt und weiter elektrolysiert. Dieses Verfahren wurde wiederholt nach 14 und 21 Ampèrestunden. Die Versuche ergaben nachstehende Resultate. Gehalt des Elektrolyten an freier Säure ist ausgedrückt durch cm^3 Normal-Natriumhydroxydlösung.

5 cm^3 ($C_2H_5OH + H_2SO_4$) verbrauchten bei Beginn des Versuches 8,7 cm^3 NaOH norm.

»	nach 7 Ampèrestunden	5,7	»	»	»
»	» 14	»	4,1	»	»	»
»	» 21	»	4,1	»	»	»

Diese Versuche ergeben zunächst, dass nach 14 Stunden alle Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergegangen ist, was daraus hervorgeht, dass der Säuretiter nach dieser Zeit um die Hälfte abgenommen hat. Würde freie Essigsäure entstehen, so müsste bei weiterer Elektrolyse derselbe zunehmen. Da dies nicht der Fall ist, so ist damit bewiesen, dass bei der elektrolytischen Oxydation keine solche gebildet wird.

Zum Nachweis von Essigsäureester wurden 20 cm^3 des Elektrolyten verseift und destilliert.

Das Destillat wurde ebenfalls mit Normal-Natriumhydroxydlösung bei Gegenwart von Phenolphtalein titriert. Ein

Tropfen der Alkalilösung genügte, um den Farbenumschlag des Indikators von farblos nach rot herbeizuführen. Dieses Ergebnis beweist, dass nicht nur keine Essigsäure in Form des Esters im Elektrolyten vorhanden war, sondern auch, dass bei der Elektrolyse keine freie Essigsäure entsteht. Die Bildung von Aethylschwefelsäure ergibt sich aus den oben angeführten analytischen Befunden, denn anders als durch die Bildung von Aethylschwefelsäure lässt sich kaum die Abnahme des Gehaltes an freier Säure im Elektrolyten erklären.

Es ist sogar wahrscheinlich, dass nach längerer Dauer des Versuches sämtliche Säure in Form von Aethylschwefelsäure vorhanden ist; denn so lässt sich allein die Konstanthaltung des zuletzt bei der Titration gefundenen Wertes erklären.

Acetaldehyd machte sich gleich bei Beginn der Elektrolyse durch den Geruch bemerkbar.

Wie früher schon bei den gasanalytischen Untersuchungen erwähnt, wurde durch Wasserstoff immer Acetaldehyd mitgerissen. Es wurde deshalb versucht, letzteren zu kondensieren. Zu diesem Zwecke wurde das Gasableitungsrohr auf dem Boden eines grossen Reagensrohres, das in einer Kältemischung (— 11 — 15°) sich befand, münden lassen. Aus demselben führte ein zweites Rohr das Gas in zwei hintereinander geschaltete Peligot-Röhren, die mit Mononatriumsulfitlösung gefüllt waren. Bekanntlich verbindet sich Aldehyd mit Mononatriumsulfit unter Bildung von $C_2 H_4 O + Na H SO_3$.

Der Zweck dieser Anordnung war also, den nicht kondensierten Aldehyd durch diese Mononatriumsulfitlösung zu binden. Da ich beobachtete, dass der durchströmende Wasserstoff immer schweflige Säure mitfortführte, so versuchte ich durch vorgelegte Natriumhydroxydlösung dieselbe festzuhalten.

Die nächste und wichtigste Aufgabe musste nunmehr sein, den erhaltenen Aldehyd auch quantitativ zu bestimmen. Zur Zeit des Beginns der Arbeit waren folgende Methoden zur quantitativen Bestimmung des Acetaldehyds bekannt und zwar:

I. solche, die sich auf die leichte Oxydation des Aldehyds gründen, nämlich:

1. Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung,
2. Oxydation durch Kaliumpermanganat,
3. » durch Chlorsäure (Grützner, Zeitschrift für Chemie, XXXVI. 527),

II. solche, die sich auf die Additionsfähigkeit des Aldehyds gründen:

1. Addition von Cyanwasserstoff,
2. » » Ammoniak,
3. » » Phenylhydrazin (Bender & Erdmann).

Alle diese Methoden, vielleicht mit Ausnahme der letzteren, waren in dem hier vorliegenden Falle nicht recht brauchbar, so dass ich versuchte, den Aldehyd titrimetrisch mit Mononatriumsulfitlösung zu bestimmen.

Wie vorher erwähnt, liefert Aldehyd mit Mononatriumsulfit ein Additionsprodukt. Dasselbe ist beständig und die darin gebundene schweflige Säure reagiert nicht mit Jodlösung. Auf dieses Verhalten gründet sich diese Methode.

Bestimmt man in einem Teil einer Mononatriumsulfitlösung durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung bei Gegenwart von Stärke als Indikator den Gehalt (a) von schwefliger Säure, und hat man zu derselben Anzahl Cubikcentimeter dieser Lösung Aldehyd zugegeben und bestimmt nun ebenfalls mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung den Gehalt an schwefliger Säure (b), so lässt sich aus der Differenz (a—b) der Gehalt an Aldehyd berechnen, da 1 cm^3 Jodlösung 0,0022 g Aldehyd entspricht. Um diese Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden vorher Versuche mit reinem Aldehyd gemacht. Zunächst sei erwähnt, dass die Mononatriumsulfitlösung erhalten wurde durch Einleiten von schwefliger Säure bis zur Sättigung in Sodalösung bei 30—40° C.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass je 10 cm^3 obiger Lösung in drei Messkolben von 100 cm^3 pipettiert wurden, bis auf 50 cm^3 ungefähr verdünnt und dann 0; 5 und 10 cm^3 Aldehyd zugesetzt wurden; die Mischung wurde erwärmt, langsam abkühlen lassen, auf 100 cm^3 verdünnt

und davon 10 cm^3 herausgenommen zur Titration. Von jeder dieser drei Lösungen wurden mehrere Titrationen ausgeführt, deren Ergebnisse hier folgen mögen.

1. Lösung: 10 cm^3 $NaHSO_3$ Lösung und cm^3 Aldehyd auf 100 cm^3 verdünnt, davon

a) 10 cm^3 titriert mit 109,2 cm^3 $^1/_{10}$ n. Jodlösung
b) » » » » 109,0 » »
c) » » » » 109,3 » » »

2. Lösung: 10 cm^3 $NaHSO_3$ Lösung und 5,0 cm^3 Aldehyd auf 100 cm^3 verdünnt, davon

a) 10 cm^3 titriert mit 97,0 cm^3 $^1/_{10}$ n. Jodlösung Diff. 1—2 12,0
b) » » » » 96,0 » » » » 13,0
c) » » » » 95,5 » » » » 13,5

3. Lösung: 10 cm^3 $NaHSO_3$ Lösung und 10,0 cm C_2H_4O auf 100 cm^3 verdünnt, davon

a) 10 cm^3 titriert mit 82,0 cm^3 $^1/_{10}$ n. Jodlösung Diff. 2—3 27,0
b) » » » » 81,5 » » » » 27,5
c) » » » » 82,0 » » » » 27,0

Die Veröffentlichung von Dony Hénault über Synthese organischer Substanzen auf elektrischem Wege (Z. f. Elektochemie VI, 533 ff), welche mitten in dieser Arbeit erfolgte, machte auf das Verfahren von Rocques aufmerksam (Annales de Chimie analytique B. IV. No. 1. 1899).

Rocques gibt folgende Vorschriften:

a) 12,6 g Na_2SO_3 rein und trocken, gelöst in 400 cm^3 H_2O und 100 cm^3 H_2SO_4 normal zu einem Liter mit 96 % Alkohol zu verdünnen.
b) $^1/_{10}$ normale Jodlösung, 1 cm^3 = 0,0022 g C_2H_4O = 0,0032 g SO_2.

Zwei gleiche Messkolben von 100 cm^3 A und B mit langem Hals bekommen

A: 50 cm^3 der SO_2 Lösung und 10 cm^3 der Aldehydlösung bis 100 mit 50 % Alkohol zu verdünnen.
B: 50 cm^3 der SO_2 Lösung mit 50%igem Alkohol bis 100 zu verdünnen.

Die beiden Kolben sind 4 Stunden im Wasserbad bei 50° zu erhalten. Nach Abkühlung titriert man 50 cm^3 von

jedem Kolben mit der Jodlösung und aus der Differenz ergibt sich wie oben angegeben der Gehalt an Aldehyd.

Die von Rocques angegebenen Bedingungen laufen also im wesentlichen darauf hinaus, dass man in alkoholischer, nicht in wässeriger Lösung arbeitet, weil die alkoholische Lösung der schwefligen Säure beständiger ist, als die wässerige.

Für meine Zwecke bot dieses Verfahren keinen Vorteil. Nach Rocques muss mit sehr verdünnten Aldehydlösungen gearbeitet werden. Bei länger durchgeführter Elektrolyse muss deshalb wegen des hohen Aldehydgehaltes der Elektrolyt stark verdünnt werden. Ein kleiner Bruchteil von dieser verdünnten Lösung kann nur zur Bestimmung des Aldehyds verwendet werden, damit keine Uebersättigung der Lösung A eintritt. Dies hat aber den Nachteil, dass Analysenfehler bei der Rechnung zu sehr ins Gewicht fallen. Zudem ist es noch notwendig, Mononatriumsulfit gegenüber Aldehyd im grossen Ueberschuss anzuwenden, wie dies auch neuerdings M. Ripper nachwies (Monatshefte für Chemie 21, 1079). Ferner ist zu bemerken, dass 50%ige Alkohollösungen bei der Titration nicht brauchbar sind, da in mehr als 5%iger Alkohollösung die Jodstärkereaktion ausbleibt.

Es wurde deshalb die frühere Mononatriumsulfitlösung beibehalten. Nach Einschaltung dieser Untersuchungen und Angaben über die quantitative Bestimmung des Aldehyds sei auf die Versuchsanordnung zurückgegriffen. Bei einigen in dieser Weise ausgeführten Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

160 g Alkohol 90 %
16 g konz. Schwefelsäure } 215 cm³

Dauer Std.	Stromstärke Ampère	Spannung Volt	Ampère-Stunden	Aldehyd ber.	Aldehyd gef.	Stromausbeute Prozente
3	3,0	13	9	7,38	2,2	30
6	1,5–3 nach 1 Std.	16	17	13,94	2,03	14,6
7	2,2	18	15	12,3	2,5	20,3

Die Bestimmung des Aldehyds im Elektrolyten geschah in folgender Weise.

10 cm^3 Mononatriumsulfitlösung wurden in einem Messkolben von 100 cm^3 mit 10 cm^3 des Elektrolyten versetzt, mit 50 % Alkohol auf 100 cm^3 aufgefüllt, 4 Stunden erwärmt und nach Abkühlen 1 cm^3 herauspipettiert, im Becherglas stark mit Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung titriert. In das Kondensationsrohr wurden ebenfalls 10 cm^3 der Natriumsulfitlösung pipettiert, in einem 100 cm^3 fassenden Messkolben gespült und wie oben behandelt. Die in den Peligotröhren vorgelegten 20 cm^3 Mononatriumsulfitlösung wurden in einem 200 cm^3 fassenden Messkolben gespült, mit 50 % Alkohol bis zur Marke verdünnt, ebenfalls erwärmt und dann 1 cm^3 mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung titriert. Die durch Wasserstoff aus den Peligotröhren fortgeführte schweflige Säure wurde durch Titration der vorgelegten norm. Natriumhydroxydlösung mit norm. Schwefelsäure leicht bestimmt und bei der Berechnung des Aldehyds mit in Rücksicht gezogen. Die Stromausbeute an Aldehyd war sehr gering; sie schwankt zwischen 14,6 und 30 %.

Bei der Anwendung von Peligotröhren konnte der Wasserstoff, um die Flüssigkeitssäulen in denselben zu überwinden, nur mit einem gewissen Druck entweichen. Dies geschah dann rasch und in grossen Blasen, so dass die Absorptionsmittel nicht genügend einwirken konnten. Um dies zu verhindern, wurden Waschflaschen nach Münke angewandt, jedoch mit keinem besseren Erfolg.

Da es bei dieser Anordnung nicht möglich war, den Aldehyd vom Wasserstoff zu trennen und ihn der quantitativen Bestimmung zu unterziehen, so musste das Gas aufgefangen und darin der Aldehyd bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde folgende Einrichtung* getroffen.

Eine Flasche A stand senkrecht über einer zweiten B, letzterer mit dem Hals zugekehrt. Der Inhalt beider betrug 2 Liter. A und B waren durch ein Glasrohr c mit Hahn h verbunden. Dasselbe mündete in A kurz über den Gummistopfen, der als Verschluss diente. In Flasche B reichte es bis auf den Boden. Vom Elektrolysengefäss führte ein recht-

* Siehe Figur letzte Seite.

winklig gebogenes Rohr d das Gas bis oben an den Boden von A. Flasche B war ebenfalls verschlossen und durch den Gummistopfen führte ein kurzes rechtwinklig gebogenes Rohr c, das nach aussenhin offen war. Vor Beginn des Versuches wurde A mit Wasser gefüllt und Hahn h geschlossen.

Beim Einschalten des Stromes wurde der Hahn h geöffnet und das Gas strömte durch das Rohr d ein und verdrängte aus A das gleichgrosse Volumen Wasser, das nach B abfloss. Bei Beendigung des Versuchs wurde h geschlossen, Rohr d durch Gummischlauch und Quetschhahn. Durch h wurden in Röhre c 10 cm^3 Mononatriumsulfitlösung gefüllt, mit Alkohol nachgespült und dann auf dem Wasserbad die Flasche A 4 Stunden lang erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das ganze in einem 200 cm^3 fassenden Messkolben gespült und davon 2 cm^3 mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung titriert. Auf diese Weise wurde der vom Wasserstoffgas mitgeführte Aldehyd bestimmt.

Die Bestimmung des Aldehyds im Elektrolyten geschah in derselben Weise, wie es im früheren schon öfter ausgeführt wurde.

Diese Anordnung brachte einen vollständigen Erfolg, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

Elektrolyt	Stromstärke Ampère	Spannung Volt	Ampère Stunden	Aldehyd ber.	Aldehyd gef.	Prozente
50% Alkohol 10% Schwefelsäure conc.	2,0—2,5	4,75	3,0	2,46	2,3	90,6
50% Alkohol 20% Schwefelsäure eng.	2,2	5,5	3,3	2,7	2,7	100
70% Alkohol 10% Schwefelsäure conc.	2—2,2	5,9	3,3	2,7	2,9	107,1
70% Alkohol 20% Schwefelsäure conc.	2,6	4,8	3,8	3,11	3,0	97
90% Alkohol 10% Schwefelsäure conc.	1,3	7,3	4,55	3,73	3,75	100,5
90% Alkohol 20% Schwefelsäure conc.	1,6	6,9	4,8	3,93	3,87	98,5

Die kleinen Abweichungen, die sich zwischen theoretisch berechneter und praktischer Ausbeute ergeben, sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die Stromstärke während der Dauer der Elektrolyse geringen Schwankungen unterlag

und die in der Tabelle angegebene Stromstärke ungefähr den Mittelwert ergibt. Interessant ist es zu verfolgen, welche Mengen an Aldehyd im Elektrolyten gelöst bleiben und welche mit den Gasen fortgerissen werden. Dies zeigt in übersichtlicher Weise folgende Tabelle, in welcher der Aldehyd in cm^3 $^1/_{10}$ norm. Jodlösung angegeben ist.

Alkohol Prozent	Schwefelsäure conc. Prozent	Aldehyd gelöst	Aldehyd destilliert
50	10	720	290
50	20	1190	150
70	10	1170	155
70	20	1200	275
90	10	1600	290
90	20	1600	301

3. Versuch mit Bleielektroden.

Die eingangs der vorigen Versuche beschriebene Anordnung hat sich im Laufe der Untersuchungen für sehr brauchbar erwiesen, so dass sie auch bei den nun folgenden beibehalten wurde.

Als Elektroden fanden Bleibleche von 17,5 cm^2 Oberfläche Verwendung und zwar waren Kathode und Anode gleich gross.

Bei der Elektrolyse einer 70%igen Alkohollösung mit 10 % Schwefelsäure betrug die Stromstärke bei 7,9 Volt Spannung 4,7 Ampère. Wie an der negativen Platinelektrode, so war auch hier an der Bleianode keine Sauerstoffentwicklung zu beobachten.

Während des Stromdurchgangs setzten sich an der Anode kugelige, wasserhelle Kryställchen an, die allmählich abfielen. Zugleich verlor dieselbe ihr metallisches Aussehen und bedeckte sich mit einer grauen oder braunen Schicht, herrührend von Bleioxyd bezw. -dioxyd und -sulfat.

Diese Veränderung der Bleianode bedingte einen Stromabfall, so dass nach 2 Stunden die Stromstärke blos noch 0,4 Ampère bei derselben Spannung betrug.

Den Verlauf der Elektrolyse durch gasanalytische Untersuchungen zu beobachten, wurde hier unterlassen, da schon bei der Oxydation an der Platinanode so wechselnde Resultate infolge des Gehaltes der Gase an Aldehyd erhalten wurden, dass sie kein richtiges Bild von den Vorgängen im Elektrolysierraum geben konnten.

Der Versuch wurde hierauf unterbrochen und die Elektroden aus der Flüssigkeit herausgenommen.

Es machte sich neben dem Geruch nach Acetaldehyd noch ein zweiter bemerkbar, herrührend von Thioalkoholen oder -aldehyden, die durch Reduktion der Schwefelsäure an der Bleikathode entstanden sind. Die Kryställchen an der Anode, die von Bleikarbonat, -acetat oder -sulfat herrühren konnten, wurden von derselben losgelöst.

Ein Teil wurde mit Schwefelsäure übergossen, dabei entwickelte sich aber kein Gas, welches auf das Vorhandensein von Karbonaten hätte schliessen lassen.

Zu dieser Probe wurde nun Alkohol gegeben und erhitzt, aber es trat nicht der Geruch nach Essigsäureester auf, so dass auch kein Acetat vorlag.

Ein zweiter Teil dieser Kryställchen wurde in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, mit Bariumchlorid versetzt, worauf Bariumsulfat ausfiel. Eine weitere Probe wurde mit Ammoniumtartratlösung behandelt, worin sich alles löste. Auf Zusatz von Kaliumchromat fiel gelbes Bleichromat aus. Dieses Verhalten bewies, dass die Kryställchen Bleisulfat waren.

Die Untersuchung des Elektrolyten auf mögliche Oxydationsprodukte geschah in derselben Weise, wie es des früheren ausführlich beschrieben wurde. Es konnte sowohl Aldehyd wie Essigsäure nachgewiesen werden.

Bei einigen praktischen Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

300 g 70iger Alkohol, 30 g conc. Schwefelsäure;

Stromstärke	Spannung	Ampère-Std.	Aldehyd ber. g	Aldehyd gef. g	Essigsäure	Stromausbeute Prozent
0,9	4,6	6,0	4,92	2,77	0,3	65,2
0,7	7,9	6,7	5,494	3,2	0,2	63,5

300 g 70iger Alkohol, 60 g conc. Schwefelsäure;

Stromstärke	Spannung	Ampère-Std.	Aldehyd ber. g	Aldehyd gef. g	Essigsäure	Stromausbeute Prozent
1,8—0,4	4,2	5,5	4,51	2,21	0,34	73,1
6,5—0,4	8,1	5,6	5,09	3,058	0,32	60,64

Diese Resultate ergeben, dass 26,9– 39,4 % der Stromarbeit verwendet wurden zur Oxydation der Anode, wahrscheinlich auch zur Oxydation des Alkohols zu Kohlensäure und ein nicht zu geringer Teil zur Ueberwindung der Polarisation.

Da mit Bleielektroden die Versuche nicht so günstig in bezug auf die Stromausbeute verliefen wie mit solchen aus Platin, so wurden die Untersuchungen mit denselben nicht weiter ausgedehnt.

Nachdem die quantitative Oxydation des Alkohols zu Aldehyd an der Platinanode festgestellt war, wurde die Darstellung desselben in grösserem Masse versucht.

Bei Anwendung der Gassammelflasche konnte der Versuch nur im beschränkten Masse durchgeführt werden, besonders aber konnte nicht festgestellt werden, ob nicht doch bei längerer Einwirkung des Stromes die Oxydation bis zur Essigsäure fortschreitet. Um dies zu untersuchen, wurde nachfolgende Anordnung getroffen. Als Elektrolysengefäss diente ein Glascylinder von ca. 500 cm^3 Inhalt. Derselbe wurde mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen. Eine dreifache Durchbohrung ermöglichte die Stromzuführung und die Ableitung der Gase. Die positive Elektrode aus Platin wurde rings an den Wandungen des Gefässes angelegt, während sich in der Mitte eine Sförmig gebogene Kupferelektrode als Ersatz für das teuere Platin befand. Diese Anordnung erlaubte durch die bei der Elektrolyse auftretende Gasentwicklung eine kräftige Durchmischung des Elektrolyten.

Das Tförmige Gasableitungsrohr trug in seinem oberen Ansatz ein Thermometer. Um den entweichenden Aldehyd zu kondensieren, leitete ich die aus den Elektrolyten entweichenden Gase zunächst durch eine lange Glasröhre, die in einer

Blechrinne lag und mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gefüllt war. Dieses Rohr mündete in ein zweites Uförmig gebogenes, das ebenfalls durch Kältemischung gekühlt wurde. Um den in diesen beiden Röhren kondensierten Aldehyd dem durchströmenden Wasserstoff zu entziehen, besass das U-Rohr an der Biegung ein kleines Abflussrohr, so dass ersterer in ein ebenfalls gekühltes Kölbchen abfliessen konnte. Bevor der Wasserstoff ins Freie trat, wurde er noch durch eine Lösung von Ammoniak geleitet. Die Stromstärke betrug bei diesen Versuch 20 Ampère bei einer Spannung von 10 Volt. Schon bei Beginn des Versuches wurde beobachtet, dass der freiwerdende Wasserstoff trotz aller Kühlvorrichtungen Aldehyd mit fortführte. Nach 100 Ampèrestunden war der Geruch nach Essigsäureester vorherrschend. Der Versuch wurde unterbrochen, das Elektrolysengefäss geöffnet und die Elektroden herausgenommen. Neben den Geruch an Essigsäure im Elektrolyten trat noch ein zweiter auf, herrührend von Thioalkoholen oder -aldehyden, die durch Reduktion von Schwefelsäure an der Kupferkathode entstanden sind. Die Bildung von Essigsäure lässt sich dadurch erklären, dass die Konzentration des Alkohols mit der Dauer der Elektrolyse mehr und mehr abnimmt, dagegen die des Aldehyd im Elektrolyten sich fortgesetzt erhöht. In diesem Falle ist es klar, dass dann bei weiterer Einwirkung des Stromes neben Alkohol auch Aldehyd oxydiert wird.

Deshalb musste Bedacht darauf genommen werden, Aldehyd aus dem Elektrolyten zu entfernen. Dies versuchte ich, indem ich unter gleichzeitigem Erwärmen einen Wasserstoffstrom durch den Elektrolyten leitete. Aber es konnte auf diese Weise blos wenig Aldehyd überdestilliert werden. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss der Schwefelsäure der Aldehyd sich polymerisiert. Um diese Polymerisation zu verhindern, sollte der Aldehyd im Moment seiner Entstehung aus dem Elektrolyten entfernt werden. Dies liess sich dadurch erreichen, dass die Temperatur während der Elektrolyse auf 80 ° C gehalten wurde. Da bei dieser Temperatur Alkohol bereits zu sieden anfängt, so wurde ein Fraktions-

aufsatz von 40 cm Länge mit vier Kugeln zwischen Elektrolysengefäss und Gassammelflasche geschaltet.

In dem Fraktionsaufsatz befand sich in der Höhe des Abflussrohres ein Thermometer; die Temperatur wurde zwischen 28—32° gehalten. Bei einigen in dieser Weise ausgeführten Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

% C_2H_5OH	% H_2SO_4	Stromstärke	Spannung	Amp.-Std.
70	10	1,5—1,6	4,0	5,74
70	20	2	4,1	5,4

g Aldehyd			
theor.	prakt.	im Elektrolyten gelöst	überdestilliert
4,77	4,76	3,9	0,87
4,4	4,5	3,645	0,858

Auch dieser Versuch sollte, um die Verhältnisse bei länger durchgeführter Elektrolyse kennen zu lernen, in grösserem Masse durchgeführt werden. Es wurde die früher beschriebene Anordnung beibehalten, bloss wurde ein Fraktionsaufsatz vor dem Kühlrohre noch eingeschaltet und die Kupferelektrode durch eine solche aus Platin ersetzt.

Gearbeitet wurde mit einer Stromstärke von 17 Ampère bei einer Spannung von 10 Volt. Als Elektrolyt wurde eine Mischung von 300 g 70%igem Alkohol und 30 g Schwefelsäure verwendet. Nach ungefähr 30 Ampèrestunden begann der Elektrolyt sich zu bräunen und als nach 85 Ampèrestunden der Versuch unterbrochen wurde und der Elektrolyt in ein Becherglas umgefüllt wurde, bildete sich ein brauner Bodensatz von Aldehydharz. Es scheint also, dass die erhöhte Temperatur die Polymerisation des Aldehyds beschleunigt. Es konnte so die Absicht, dem Elektrolyten den Aldehyd gleich bei der Bildung zu entziehen, nicht erreicht werden.

2. Versuch mit Aethylalkohol und Phosphorsäure.

Der oben näher beschriebene Versuch wurde wiederholt mit einer Mischung von 70%igen Alkohol und Phosphorsäure. Dabei trat nicht nur bald Essigsäureester, sondern auch freie Essigsäure auf.

Ausserdem waren widerlich riechende organische Verbindungen wahrzunehmen, die durch Reduktion der Phosphorsäure entstanden sind.

III. Elektrolyse von Alkoholen bei Gegenwart von Salzen.

Die Versuche mit Säuren hatten dargethan, dass es gelingt, bei genügend hoher Konzentration des Alkohols auch bei höherer Stromdichte Acetaldehyd quantitativ durch elektrolytische Oxydation mit Platinanode aus Alkohol zu erhalten, aber auch, dass es nicht gelingt, den Aldehyd aus dem Elektrolyten herauszubringen, da derselbe unter dem Einfluss von Säuren sich polymerisiert. Es lag deshalb nahe, Versuche mit Salzen anzustellen, von denen ein derartiger Einfluss nicht bekannt ist.

Hierbei kamen nur wenig Salze in betracht.

a) Versuch bei Gegenwart von Natriumperchlorat.

20 g Natriumperchlorat wurden in 200 g 90%igem Alkohol gelöst, und der Elektrolyse in der eingangs der Versuche mit Säuren beschriebenen Zersetzungszelle unterworfen. Die gasanalytischen Untersuchungen bei den Versuchen ergaben keinen Sauerstoff, die Resultate waren auch in dieser Beziehung dieselben, wie bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung.

Die Untersuchung auf Oxydationsprodukte wurde, wie früher schon des näheren beschrieben, ausgeführt.

Bei einigen dieser Versuche wurden folgende Zahlen erhalten

200 g C_2H_5OH 90%
20 g $NaClO_4$

Ampère	Volt	Amp.-Std.	Ausbeute		Prozente
			theor.	prakt.	
1,2	9,7	4,8	3,9	3,5	90
1,2	9,6	5,4	4,4	2,7	81,48

200 g C_2H_5OH 90 %
40 g $NaClO_4$

Ampère	Volt	Amp.-Std.	Ausbeute theor.	Ausbeute prakt.	Prozente
0,8 –1,0	8,6	4,0	3,2	2,0	62,5
1,0	9,4	4,0	3,0	1,79	59,6

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde untersucht, ob Perchlorat durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff reduzirt worden sei. Zu diesem Zweck wurde ein Teil des Elektrolyten mit Silbernitratlösung geprüft. Es entstand ein weisser Niederschlag, der die Anwesenheit von Chloriden bewies, da Perchlorate durch Silbernitrat nicht gefällt werden. Es ist klar, dass im weiteren Verlauf der Elektrolyse die Chlorionen auf den Alkohol einwirken, wodurch die Ausbeute an Aldehyd herabgemindert wird.

b) Bei Gegenwart von Natriumsulfat.

Der Elektrolyt wurde erhalten durch Auflösen von Natriumsulfat in 50 % Alkohol bei 80° C.

Die Elektrolyse wurde bei 80° durchgeführt; es musste deshalb wieder zwischen Gassammelflasche und Elektrolysengefäss ein Fraktionsaufsatz eingeschaltet werden. Die Stromstärke betrug 1,2—1,4 Ampère, bei einer Spannung von 8,1 Volt, die Dauer der Elektrolyse betrug 4,4 Stunden, sonach berechnet sich die theoretische Ausbeute an Aldehyd zu 4,76 g. Thatsächlich wurden 4,12 g gefunden und zwar im Elektrolyten 1,98 g, Aldehyd im Gas 2,14 g, die Ausbeute beträgt demnach 86,55 %. Die Titration des Elektrolyten nach der Elektrolyse ergab einen Säuregehalt von 0,6405 g Essigsäure.

Da der Verlauf der Elektrolyse quantitativ zu verfolgen war, so musste eine Gassammelflasche angewendet werden. Naturgemäss war dadurch die Dauer der Elektrolyse eine beschränkte. Um aber die obwaltenden Verhältnisse bei länger durchgeführter Elektrolyse kennen zu lernen, wurde nachfolgende Anordnung der Apparate verwendet.

Als Zersetzungszelle diente eine Flasche von 2,25 Liter Inhalt. Den Verschluss bildete ein Gummistöpsel mit fünf-

facher Durchbohrung. Durch zwei Bohrungen führten 2 mm starke Platindrähte, die die Stromzuführung bewerkstelligten. An dem einen dieser Drähte war als Anode ein 20 cm^2 grosses Platinblech angeschweisst, an dem andern ein Platindrahtnetz als Kathode.

In der dritten war ein Thermometer befestigt, während in der vierten ein Tropftrichter sich befand, der den Zufluss von Alkohol, der während der Versuchsdauer verbraucht wurde, erlaubte. Als Gasableitungsrohr diente ein Fraktionsaufsatz mit vier Kugeln. Da die Elektrolyse bei 80° durchgeführt wurde, so diente derselbe dazu, die Alkoholdämpfe zu kondensieren, sodass der Alkohol in die Zersetzungszelle sofort wieder zurückfloss.

In der Höhe des Abflussrohres befand sich im Fraktionsaufsatz ein Thermometer, vermittels dessen die Temperatur an dieser Stelle auf 30° gehalten wurde, was leicht durch Kühlung mit feuchten Tüchern zu erreichen war.

Das Abflussrohr des Fraktionsaufsatzes war an ein anderes Glasrohr angeschlossen, das auf den Boden eines Rundkolbens von ca. 1 Liter Inhalt mündete. Der Kolben sollte den noch nicht durch Anwendung des Fraktionsaufsatzes vollständig kondensierten, nun aber in den Glasröhren verdichteten Alkohol aufsammeln; damit aber der Aldehyd, der etwa im Alkohol gelöst sein konnte, daraus entfernt wurde, befand sich der Kolben in einem Wasserbad von 35°. Die Gase verliessen den Kolben durch einen zweiten Fraktionsaufsatz, an dessen Austrittsstelle die Temperatur 21° betrug.

Nunmehr passierten die Gase einen Chlorcalciumturm, um sie von den Rest von Alkohol und Feuchtigkeit, der ihnen noch anhaften konnte, zu befreien. Von dort wurden sie durch einen Kühler in ein U-Rohr geleitet, das in Kohlensäureschnee eingepackt war. An der Biegung hatte dieses Rohr ein kleines Ansatzstück, das zu einem kleinen Kolben führte, damit der in dem U-Rohr kondensierte Aldehyd der Einwirkung des durchströmenden Wasserstoffes entzogen wurde. Das Kölbchen befand sich ebenfalls in Kohlensäureschnee. Der Wasserstoff trat nunmehr durch eine Kapillare in's Freie.

Gearbeitet wurde bei diesem Versuch mit einer Stromstärke von 6,4– 7,2 Ampère bei 8,1– 8,9 Volt Spannung. Die Dauer der Elektrolyse betrug 10 Stunden. Die Menge der entstandenen Essigsäure betrug kaum 2 g. In dem Kölbchen fanden sich 44,662 g Aldehyd, was einer Ausbeute von 80,01 % entspricht.

Dieselbe erhöht sich, wenn man noch den im Elektrolyten gelösten Aldehyd hinzurechnet.

II. Versuch mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Da bei der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols dieselben Gesichtspunkte massgebend waren, wie bei der des Aethylalkohols, so wurde die Zersetzungszelle in der bisherigen Form beibehalten.

Als Elektrolyt fanden Mischungen von 50; 70 und 90%igem Methylalkohol mit 10 und 20 % Schwefelsäure Verwendung. Den Untersuchungen der Oxydationsprodukte im Elektrolyten gingen gasanalytische Bestimmungen voraus. Die dabei erhaltenen Resultate seien nachstehend angegeben.

Ampère	Volt	CO_2	O	CO
2,3	5,9	0,6	0,6	2,2
2,5	5,9	0,4	0,4	2,0
3,0	5,9	0,9	0,4	2,7

Diese Zahlen besagen, dass die Oxydation beim Methylalkohol teilweise eine weitergehende ist, wie die des Aethylalkohols und zwar wird ein nicht unerheblicher Teil zu Kohlenmonoxyd, ein geringer Teil zu Kohlendioxyd oxydiert, während noch Sauerstoff, wenn auch wenig, frei entweicht.

Diese Gasanalysen wurden zugleich auf die Bestimmung des Wasserstoffs ausgedehnt. Der grösseren Genauigkeit wegen wurde in den Stromkreis ein Kupfervoltmeter eingeschaltet; dessen Elektrolyt die von Oettel (Chem. Z. 1893. 543. 578) angegebene Zusammensetzung hatte.

150 g $CuSO_4$
50 g C_2H_5OH
50 g H_2SO_4
1000 g H_2O

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Zahlen seien im nachstehenden angegeben.

Abgesch. Cu	Amp.-Std.	Ampère	theor. H	prakt. H	mehr
1. 2,4509	2,07	1,4	0,0754	0,0765	1,46 %
2. 2,3363	1,98	1,4	0,07326	0,075	2,41 %
3. 2,3818	2,018	1,4	0,0746	0,0747	
4. 2,3691	2,00	1,4	0,074	0,075	1,3 %

Es wurde also durchschnittlich 1–2 % Wasserstoff mehr gefunden, abzüglich der noch enthaltenen Menge obenbestimmter Gase, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und -dioxyd.

Diese Voruntersuchungen wurden noch auf die Aenderung des Säuretiters während der Elektrolyse ausgedehnt.

5 cm^3 einer Mischung von 170 g 70 % Alkohol mit 34 g konz. Schwefelsäure vor der Elektrolyse mit n. Natriumhydroxydlösung titriert, verbrauchten 15,8, nach 3 Ampèrestunden 15,7, nach weiteren 3 Ampèrestunden 14,75 cm^3.

Dieses Resultat besagt, dass die Bildung von Methylschwefelsäure vor sich gegangen ist, denn sonst hätte der Säuretiter nicht herabgehen können.

Formaldehyd liess sich leicht durch den Geruch erkennen und da angenommen werden konnte, dass Wasserstoff denselben wieder mitfortführt, so wurde bei der quantitativen Bestimmung der Oxydationsprodukte das Gas durch vorgelegte Erlmeyerkölbchen, die mit Wasser gefüllt waren, passieren lassen.

Da die Löslichkeit des Formaldehyd in Wasser eine sehr bedeutende ist, so war anzunehmen, dass dadurch dem Wasserstoff sämtlicher mitgeführter Aldehyd entzogen wird.

Zum Nachweis der Ameisensäure wurde ein Teil des Elektrolyten mit Calciumkarbonat neutralisiert und destilliert, um den Formaldehyd zu entfernen. Die Destillation wurde nach einiger Zeit unterbrochen, der Rückstand im Destillierkolben mit Schwefelsäure angesäuert und nach Auswechseln der Vorlagen weiterdestilliert. Das zweite Destillat wurde neutralisiert und mit Merkurichlorid erhitzt, es bildete sich ein weisser Niederschlag von Merkurochlorid, somit ist die Anwesenheit von Ameisensäure bewiesen.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds wurde nach der von O. Brunner und Elbs angegebenen Methode ausgeführt. (Zeitschr. für Elektrochemie 5, S. 604.)

100 cm^3 des Elektrolyten wurden in einen Kolben, der Calciumkarbonat enthielt, mittels eines Tropftrichters einfliessen lassen, so dass Neutralisation des Elektrolyten eintrat. Hierauf wurde destilliert und im Destillat Formaldehyd bestimmt nach der von Legler (B. 16, 1332) angegebenen Methode, die darauf beruht, dass Formaldehyd mit Ammoniak Hexamethylentetramin gibt, welche Verbindung bei der Titration bei Gegenwart von Phenolphtalein als Indikator keine alkalische Reaktion gibt. ($6\ CH_2O + 4\ NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6\ H_2O$.) Zu dem Destillat gab ich 50 cm^3 einer $^1/_1$ n. Ammoniaklösung, eine Menge, die ausreichend war zur Bindung des Formaldehyds, der theoretisch hätte entstehen müssen. In einem zweiten Kolben waren ebenfalls 50 cm^3 $^1/_1$ n. Ammoniak.

Nach 24stündigem Stehen titrierte ich mit $^1/_{10}$ n. Salzsäure die Lösungen in beiden Kolben zurück unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Aus der Differenz der Cubikcentimeter $^1/_{10}$ n. Salzsäure liess sich die Menge des Formaldehyds bestimmen.

Zur Ameisensäurebestimmung wurde der Rückstand im Destillierkolben mit Schwefelsäure versetzt, um das Calciumformiat bezw. Methylformiat zu zersetzen und abermals destilliert. In dem Destillat wurde mit $^1/_1$ n. Natriumhydroxydlösung bei Gegenwart von Phenolphtalein die Säure titriert.

Zur Bestimmung des Methylals nahm ich abermals 100 cm^3 des Elektrolyten, neutralisierte die Lösung, gab viel Wasser hinzu und destillierte. (Malaguti Ann. Chim. Phys. 70. 390.) Das Methylal spaltet sich hierbei in Formaldehyd und Methylalkohol.

Im Destillat wurde wie oben Formaldehyd bestimmt. Wäre Methylal vorhanden gewesen, so hätte sich dies durch die Erhöhung des Formaldehydgehaltes zu erkennen gegeben, was aber nicht der Fall war.

Bei einem praktisch durchgeführten Versuch wurden erhalten:

CH_3OH	H_2SO_4	Ampère	Volt	Amp.-Std.	CH_2O theor.	CH_2O prakt.	CH_2O_2
90 %	10 %	1,2	6,6	2,4	1,339	0,052	0,2804

Da der Geruch des Elektrolyten ein benzinartiger war, so untersuchte ich auf weitere Bestandteile. Zu diesem Zweck neutralisierte ich zunächst einen Teil des Elektrolyten wieder mit Calciumkarbonat, nahm hierauf mit Calciumchlorid Wasser und Alkohol weg und wusch die Rückstände mit trocknem Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein öliger Rückstand, aber nur in minimalen Mengen, der auf Wasser schwamm. Um mehr Material zu erhalten, wurde 70 % Methylalkohol mit 20 % conc. Schwefelsäure versetzt der Elektrolyse unterzogen. Gearbeitet wurde mit einer Stromstärke von 4 Ampère während der Dauer von 5 Stunden bei einer Spannung von 5,9 Volt.

Die Untersuchung wurde ebenso, wie vorher durchgeführt. Nur zeigte sich, dass nach Verdunsten des Aethers ölige Tröpfchen hinterblieben, die auf Zusatz von Wasser zu einer wachsähnlichen Masse erstarrten. Dieselbe schmolz bei 32° C, war in Chloroform, Toluol, Alkohol und Aether löslich. Eine weitere Untersuchung war nicht möglich, da die Ausbeute zu gering war.

Diese Resultate besagen, dass die elektrolytische Oxydation des Methylalkohols nicht beim Aldehyd bezw. der Ameisensäure stehen bleibt, sondern dass sie wahrscheinlich zu höher molekularen Körpern führt.

III. Versuch mit n. Propylalkohol und Schwefelsäure.

Die Elektrolysen wurden in einem Apparat durchgeführt, der dem bei den vorhergehenden Versuchen nachgebildet war. Das Gefäss war cylindrisch und vermochte ungefähr 150 cm^3 zu fassen.

Die Elektroden waren aus Platin, die Anode hatte eine Oberfläche von 5,7 cm^2, die Kathode, die auch hier kleiner war, eine solche von 2,1 cm^2.

Um den Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Stromausbeute zu untersuchen, wurden verschiedenprozentige Lösungen elektrolysiert. Die dabei erhaltenen gasanalytischen Befunde gibt nachstehende Tabelle:

50%iger Alkohol
10% konz. Schwefelsäure

Stromstärke	Spannung	% CO_2	% O
0,5 Ampère	4,4 Volt	0,4	26,2
		0,3	26,0

70%iger Alkohol
10% konz. Schwefelsäure

0,5 Ampère	4,5 Volt	0,3	21,4

90%iger Alkohol
10% konz. Schwefelsäure

0,5 Ampère	4,4 Volt	0,3	22,5
0,5 »	»	0,2	21,7

Daraus ist zu ersehen, dass an der Anode beträchtliche Mengen Sauerstoff entweichen. Deshalb wurde versucht, durch Herabminderung der Stromdichte oder durch Erhöhung der Temperatur die Reaktionsfähigkeit zu steigern. Die dabei erhaltenen Daten gibt nachstehende Tabelle:

50%iger n. Propylalkohol
10% konz. Schwefelsäure

Ampère	Volt	% CO_2	% O
0,01	1,1	—	
0,03	1,9		
0,06	2,0		
0,2		0,6	21,4
0,4		0,4	22,5
0,5	—	0,3	26,2
0,5	—	0,3	26,0

Versuche mit 70%igem Alkohol bei erhöhter Temperatur ergaben folgende Zahlen:

	Stromstärke	Spannung	CO_2	O
bei 36° C	0,2	4,7	0,2	5,0
			0,2	4,4
			0,0	3,0

	Stromstärke	Spannung	CO_2	O
bei 40° C	0,3	4,7	0,4	2,2
			0,3	1,5
			0,2	1,4

Bei sehr kleiner Stromdichte wird demnach sämtlicher Sauerstoff zur Oxydation verwendet und dieselbe geht nicht bis zur Kohlensäurebildung. Je mehr die Stromdichte ansteigt, desto mehr Sauerstoff wird frei und entweicht.

Bei erhöhter Temperatur wird dasselbe wie bei geringer Stromdichte erreicht, die Menge des entweichenden Sauerstoffs, wie auch die Oxydation des Alkohols zu Kohlensäure wird beträchtlich herabgemindert.

Da durch Platinieren der Elektroden die Oberfläche derselben bedeutend erhöht, die Stromdichte dadurch herabgemindert wird, so sollte untersucht werden, ob die elektrolytische Oxydation hier mit einer platinierten Elektrode besser verläuft.

Das Platinieren geschah in der Weise, dass das mit Salpetersäure und Alkohol und Wasser gereinigte Platinblech als Kathode in 3 % wässerige Platinchloridlösung, welche $^1/_{40}$ % Bleiacetat enthielt, gebracht wurde. (Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.)

Die mit der platinierten Anode erhaltenen Resultate wichen wenig von denen mit blanker Elektrode ab.

70 %	C_3H_7OH	10 %	H_2SO_4
Ampère	CO_2		O
0,2	0,5		21,4
0,4	0,4		21.2
0,5	1,4		21,0

Bei diesen Untersuchungen machte ich die Beobachtung, dass der Sauerstoff hauptsächlich an den Kanten der Elektroden auftrat. Dies liesse sich erklären durch die dort eintretende Zusammendrängung der Stromlinien. Um dies festzustellen, nahm ich einen kleinen etwa 5 cm^3 fassenden Platintiegel und benutzte dessen halbkugelförmigen Boden als Anode. Die nicht in Reaktion getretene Sauerstoffmenge blieb jedoch

die gleiche; auch als der Tiegel platiniert wurde, änderte sich nichts in den bei der Elektrolyse auftretenden prozentualen Verhältnissen der Gase. Nach diesen gasanalytischen Bestimmungen wurde zunächst eine qualitative Untersuchung des Elektrolyten durchgeführt.

Bei der Oxydation des Propylalkohols können als Oxydationsprodukte auftreten: Propionaldehyd, Propionsäure und deren Ester; Kohlensäure und Kohlenoxyd. Letztere wurden bereits bei der Gasanalyse berücksichtigt. Die Prüfung auf Propionsäure bezw. deren Ester wurde in der Weise ausgeführt, dass ein Teil des Elektrolyten verseift wurde und dann destilliert. Schon nach Zusatz von Wasser bildete sich eine auf demselben schwimmende ölige Schicht, herrührend von Ester. Das Destillat gab auch saure Reaktion mit Lakmuspapier, so dass das Vorhandensein von Propionsäure erwiesen war.

Zur quantitativen Bestimmung der Propionsäure wurden 10 cm^3 des Elektrolyten verseift und destilliert. Das Destillat wurde mit n. Natriumhydroxydlösung titriert, um aus dem Verbrauch an Cubikcentimeter dieser Lösung den Gehalt an Säure zu berechnen. Die Bestimmung des Aldehyds geschah wieder mit Mononatriumsulfit, wie es des früheren beim Aethylalkohol beschrieben wurde. Da sich bei den gasanalytischen Bestimmungen ergeben hatte, dass bei 40° C die Absorption des Sauerstoffs durch den Elektrolyten eine bessere ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, so wurden die Versuche, die zur quantitativen Bestimmung der Oxydationsprodukte ausgeführt wurden, bei dieser erhöhten Temperatur durchgeführt.

Als Elektrolyt wurde 70 % Propylalkohol, der mit 10 % konz. Schwefelsäure vermischt war, benutzt. Die Stromstärke betrug 0,2 Ampère bei einer Spannung von 5,4 Volt.

Zur genaueren Beobachtung der Strommenge war ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet.

Die bei diesem Versuch erhaltenen Zahlen sind folgende:

22 g $C_3 H_7 OH$ 70 %
2,2 g $H_2 SO_4$ konz.

Ampère	Volt	Amp.-Std.	Ausgesch. Cu	Aldehyd theor.	Aldehyd prakt.	Säure	Ausbeute
0,2	5,4	0,832	0,9822	0,890	0,79	0,49	95,8 %

und zwar für

C_3H_6O $C_3H_6O_2$

87,5 8,3

IV. Versuch mit Iso-Propylalkohol und Schwefelsäure.

Was die Ausführung der elektrolytischen Oxydation betrifft, so geschah dieselbe unter den gleichen Verhältnissen wie die des n. Propylalkohols. Die bei der Elektrolyse entstehenden Gase enthielten bei grösserer Stromdichte und geringerer Alkoholkonzentration bedeutendere Mengen von Sauerstoff, ebenso wie das beim Propylalkohol der Fall war.

Von den bei der Oxydation des Isopropylalkohols möglichen Produkten Aceton, Essigsäure und Ameisensäure lassen sich sämtliche nachweisen. Die Untersuchungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Ein Teil des Elektrolyten wurde destilliert, ein Teil des Destillats mit Alkohol und konz. Schwefelsäure versetzt und erhitzt, es trat dem Geruch nach Essigsäureester auf, folglich ist Essigsäure bei der Elektrolyse entstanden.

Ein zweiter Teil des Destillats wurde mit Ammoniak neutralisiert, gekocht und zur Lösung Silbernitrat gegeben. Nach kurzem Kochen wurde die Flüssigkeit braun und nach weiterem Kochen trat völlige Reduktion des Silbernitrats zu Silber ein. Dieses Verhalten beweist die Anwesenheit von Ameisensäure. Die Bestimmung des Acetons geschah nach der von Strache (Z. f. a. Ch. 31, 573 ff.) angegebenen Methode. Dieselbe beruht darauf, dass freies Phenylhydrazin und dessen Salze Fehling'sche Lösung in der Hitze unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff reduzieren, während das Reaktionsprodukt von Aceton mit Phenylhydrazin nicht mit Fehling'scher Lösung reagiert. Die Menge des entwickelten Stickstoffs gibt ein Mass für das in Reaktion getretene Aceton.

Zur Bestimmung des Acetongehaltes versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer bestimmten, aber überschüssigen Menge salzsauren Phenylhydrazins und der anderthalbfachen Menge Natriumacetat, erwärmt auf dem Wasserbade und füllt nach dem Erkalten auf 100 cm^3 auf. 50 cm^3 dieser Lösung werden mit heisser Fehling'scher Lösung behandelt und aus dem auf 0° C und 760 mm Druck reduzierten Stickstoffvolumen lässt sich der Acetongehalt berechnen.

1 g salzsaures Phenylhydrazin entwickelt theoretisch bei 0° und 760 mm 154,63 cm^3 Stickstoff. Ein Molekül Aceton braucht zur Bildung eines Hydrazons ein Molekül Phenylhydrazin.

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\Big) C - O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big) N - N \begin{pmatrix} H \\ C_6H_5 \end{pmatrix} = \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\Big) C = N \quad N \begin{pmatrix} H \\ C_6H_5 \end{pmatrix} + H_2O$$

Also entsprechen einem Molekül Aceton zwei Atome Stickstoff. Die Ausführung des Versuchs geschah in folgender Weise. In einem Literkolben erhitzte ich durch einen Dampfstrom 200 cm^3 Fehling'sche Lösung, bis alle Luft verdrängt war, dann gab ich 5 cm^3 des Elektrolyten in die heisse Lösung, spülte nach und reduzierte das entwickelte Stickstoffvolumen auf 0° und 760 mm unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfs und des Benzol, nachdem ich unter die Eudiometerröhre noch einige Tropfen Benzol gebracht hatte. Da man fast nie das theoretisch berechnete Stickstoffvolumen aus 1 g Phenylhydrazin erhalten wird, war vorher ein Versuch mit reinem salzsaurem Phenylhydrazin ausgeführt und das dabei gefundene Stickstoffvolumen in Rechnung gezogen worden. Bei diesem Versuch erhielt ich 167,19 cm^3 Stickstoff.

Zur Berechnung des Acetongehaltes gibt Strache folgende Formel: (g 154,6 — 2 Vo) 0,002596 g, in welcher g = Gewicht des angewandten Hydrazins ist. Für 154,6 sind die bei der Auswertung des Apparates gefundene Cubikcentimeter einzusetzen, also 167,19. 2 Vo = wenn die Hälfte der Lösung, in welcher Aceton bestimmt werden sollte, verwendet wurde, da ich blos den vierten Teil verwendete, so lautete die Formel:

(g 167,19 — 4 Vo): 0,002596.

Die quantitative Bestimmung der weitern Oxydationsprodukte, nämlich der Säuren, wurde in der Weise ausgeführt, dass 5 cm^3 des Elektrolyten im Fraktionskolben mit Wasser destilliert wurden. Das Destillat wurde dann mit n. Natriumhydroxydlösung titriert. Bei einem derartig ausgeführten Versuch wurden folgende Zahlen erhalten:

Alkohol	H_2SO_4	Ampère	Volt	Amp.-Std.	Aceton theor.	Aceton prakt.	Anzahl cm^3 n NaOH
70 %	20 %	0,295	5,3	1,118	1,202	0,832	6,75

Zur genaueren Bestimmung der Strommenge war ein Kupfervoltameter in den Stromkreis geschaltet.

Fig.1.

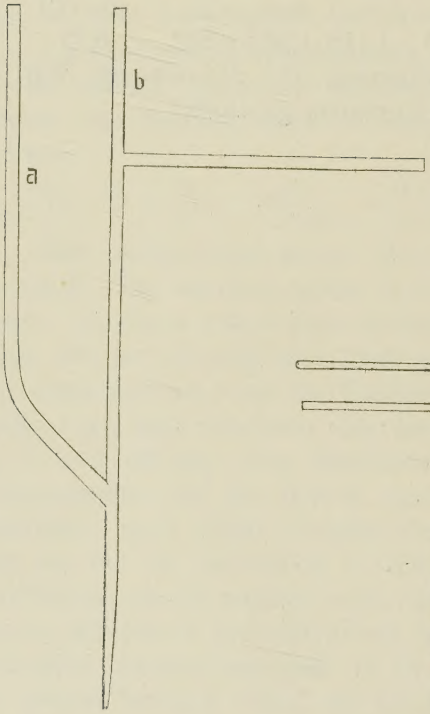
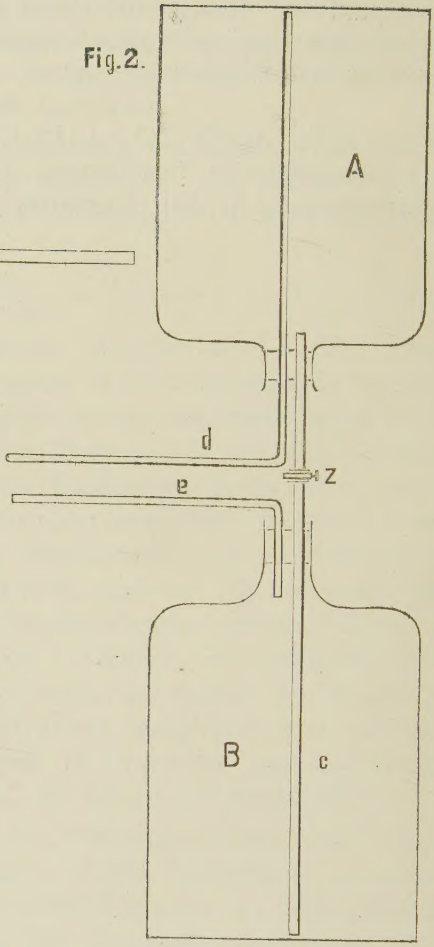



Fig.2.